

Softening component, free from nitrogen, for washing compsn. - comprises alkoxylated natural fat or oil, opt. mixed with free fatty acids or glyceride(s)

Patent Number : EP-569847

International patents classification : C11D-003/00 D06M-013/207 D06M-013/224 C11D-001/74 C11D-001/835 C11D-010/04 D06M-013/10 D06M-013/46

• **Abstract :**

EP-569847 A Active component contains alkoxylated natural fats and oils, and their mixts. with free fatty acids, and mono- and/or di-glycerides. One or more alkoxylating agents are pref. used, together or in sequence, and mixts. of different natural fats or oils or mixts. with free fatty acids and glycerides are prep'd. before alkoxylation. The compsns. contains 1-100% (20-80%) of the alkoxylated fats or oils or the mixts. The nitrogenous component is a N,N-distearyl-N,N-dimethyl ammonium salt, a quat. or protonised imidazoline, a quat. fatty acid ester of triethanolamine and/or a 2,3-dihydroxypropyl-1-trimethylammonium salt deriv., in amt. of 0-99% (20-80%). Anionic surfactants, nonionic surfactants, cationic surfactants solvents, ampholytes, betaines, and/or metal salts are used as dispersants, emulsifiers and/or solubilisers, esp. alkylpolyglycosides, alkoxylated natural fats and foils, or their mixts. with free fatty acids, and mono- and/or di-glycerides. The ratio of dispersant, emulsifier and/or solubiliser, total compsn. is 0-10:1. USE/ADVANTAGE - The alkoxylated fats and oils, or the mixts., are used alone or in admixture with nitrogenous cationic softening washing components and opt. with dispersants, emulsifiers and/or solubilisers (claimed). Washing compsns. have high softening activity, and antistatic and rewetting properties. (Dwg. 0/0)

• **Publication data :**

Patent Family : EP-569847 A1 19931118 DW1993-46 C11D-003/00 Ger 14p * AP: 1993EP-0107323 19930506 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE DE4215689 A1 19931118 DW1993-47 D06M-013/224 14p AP: 1992DE-4215689 19920514

CA2096077 A 19931115 DW1994-06 D06M-013/207

AP: 1993CA-2096077 19930512 JP06010263 A 19940118 DW1994-08 D06M-013/224 11p AP: 1993JP-0111837 19930513

Priority n° : 1992DE-4215689 19920514

Covered countries : 14

Publications count : 4

Cited patents : EP-112719; EP-31310; EP-94655; FR-912981; US2695909

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (CHEM) HUELS AG
Inventor(s) : BROCK M; HARDT P; KLIMMEK H;
STOCKHAUSEN D

• **Accession codes :**

Accession N° : 1993-361108 [46]
Sec. Acc. n° CPI : C1993-160045

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: D11-A06 D11-B15
E07-D09 E10-A22D E10-A22E E10-B02B
E10-C04L E10-E04G E10-E04K E10-G02G
Derwent Classes : D25 E19

• **Update codes :**

Basic update code : 1993-46
Equiv. update code : 1993-47; 1994-06;
1994-08



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 569 847 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93107323.3

(51) Int. Cl. 5: **C11D 3/00, C11D 1/74,
C11D 1/835, C11D 10/04**

(22) Anmeldetag: **06.05.93**

(30) Priorität: **14.05.92 DE 4215689**

(71) Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.11.93 Patentblatt 93/46

D-45764 Marl(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

(72) Erfinder: **Brock, Michael, Dr.**

**Ahornstrasse 18
W-4235 Schermbeck(DE)
Erfinder: Hardt, Peter, Dr.
Hauptstrasse 32
W-4019 Monheim 2(DE)
Erfinder: Klimmek, Helmut, Dr.
Moerser Strasse 369
W-4150 Krefeld(DE)
Erfinder: Stockhausen, Dolf, Dr.
Hüttenallee 145
W-4150 Krefeld(DE)**

(54) Stickstofffreie Wirkstoffkomponente in Wäscheweichspülerformulierungen.

(57) Die Erfindung betrifft stickstofffreie Wirkstoffkomponenten in Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten und deren Verwendung.

Die bisher verwendeten stickstoffhaltigen kationenaktiven Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten haben oft ein ungünstiges aquatoxisches Verhalten und sind wegen der Möglichkeit der Nitrosaminbildung unerwünscht. Es wird deshalb eine neue stickstofffreie Wäscheweichspülerwirkstoffkomponente vorgeschlagen. Sie besteht aus alkoxylierten natürlichen Fetten oder Ölen und kann allein oder in Kombination mit üblichen kationenaktiven stickstoffhaltigen Wirkstoffkomponenten mit und ohne Zusatz von Dispergatoren, Emulgatoren und/oder Lösevermittlern eingesetzt werden. Dabei wird zum Teil eine synergistische Wirkungssteigerung erzielt. Es kann so eine stickstofffreie oder stickstoffarme Wäscheweichspülerformulierung mit hohem Weichmachungspotential, d. h. guten antistatischen und wiederbenetzenden Eigenschaften hergestellt werden.

EP 0 569 847 A1

Die Erfindung betrifft alkoxylierte natürliche Öle und Fette als stickstofffreie Wirkstoffkomponente in Wäscheweichspülerformulierungen und ihre Verwendung dafür. Die alkoxylierten natürlichen Öle und Fette können sowohl allein als auch in Abmischung mit üblichen stickstoffhaltigen kationenaktiven Wirkstoffkomponenten mit und ohne Zusatz von Dispergatoren, Emulgatoren und/oder Lösevermittlern eingesetzt werden.

Es ist bekannt, stickstoffhaltige kationenaktive Verbindungen als alleinige Wirkstoffkomponenten in Wäscheweichspülerformulierungen einzusetzen. Der über viele Jahre in Wäscheweichspülern eingesetzte Wirkstoff N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumchlorid (DSDMAC) wird aber wegen seines ungünstigen aquatoxischen Verhaltens mehr und mehr durch Ersatzstoffe, wie z.B. Imidazolin-Derivate (s. u.a. US-PS 4 762 685, EP-A 0 199 383), quaternierte Fettsäureester des Triethanolamins (sog. Esterquats, s. u.a. US-PS 4 830 771) oder 2,3-Dihydroxypropyl-1-trimethylammoniumsalz-Derivate (DE-OS 27 28 841) ersetzt.

Mittel- und langfristig ist damit zu rechnen, daß stickstoffhaltige Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten u.a. wegen der Möglichkeit der Nitrosaminbildung durch weitgehend stickstofffreie Alternativen zum Teil bzw. vollständig ersetzt werden müssen. Diese Alternativen sollten durch ein hohes Weichmachungspotential, antistatische und wiederbenetzend Eigenschaften, sowie ein vorteilhaftes ökotoxikologisches Verhalten gekennzeichnet sein. So beschreibt DE-OS 34 16 669 die Verwendung von kristallinen Schichtsilikaten bzw. deren Alkalosalzen als weichmachende Wirkstoffe in Waschmitteln. Ähnliches ist in DE-OS 23 34 899 und DE-OS 33 12 774 beschrieben, die den Einsatz von Saponiten, Hectoriten und Montmorilloniten als weichmachende Wirkstoffe in Waschmitteln beanspruchen. Die weichmachende Wirkung dieser Stoffe beruht offensichtlich auf deren Funktion als Kationenaustauscher und somit als Wasserenthärter. In weichem Wasser sind diese Stoffe also wirkungslos.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, stickstofffreie Wirkstoffkomponenten zu finden, die als Alternative zur alleinigen Verwendung von stickstoffhaltigen Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten oder in Kombination mit diesen gegebenenfalls nach entsprechender Emulgierung bzw. Dispergierung und/oder Zusatz von Lösevermittlern eingesetzt werden können. Sie sollen nicht nur mit diesen mischbar und verträglich sein, sondern möglichst auch synergistisch wirken, oder aber auch alleine weichmachende Eigenschaften aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Verwendung von alkoxylierten natürlichen Ölen und Fetten als stickstofffreie Wirkstoffkomponente gelöst. Zu den erfindungsgemäß als Ausgangsmaterial verwendbaren Ölen und Fetten gehören grundsätzlich alle Triglyceride und deren Mischungen mit freien Fettsäuren, Mono- und/oder Diglyceriden. Die Alkoxylierung kann gemäß DE-OS 36 17 657 und DE-OS 38 26 179 erfolgen.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine stickstofffreie Wirkstoffkomponente für Wäscheweichspülerformulierungen bestehend aus alkoxylierten natürlichen Fetten, Ölen und deren Mischungen mit freien Fettsäuren, Mono- und/oder Diglyceriden.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von alkoxylierten natürlichen Fetten, Ölen und deren Mischungen mit freien Fettsäuren, Mono- und/oder Diglyceriden allein als stickstofffreie Wäscheweichspülerwirkstoffkomponente oder in Abmischungen mit stickstoffhaltigen kationenaktiven Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten und gegebenenfalls Dispergatoren, Emulgatoren und/oder Lösevermittlern.

Der Anteil der alkoxylierten natürlichen Fette, Öle und deren Mischungen mit freien Fettsäuren, Mono- und/oder Diglyceriden als Wäscheweichspülerwirkstoffkomponente beträgt 1 bis 100 %, bevorzugt 20 bis 80 %, der gesamten Wäscheweichspülerwirkstoffmenge.

Es können auch Mischungen verschiedener alkoxylierter natürlicher Fette, Öle und deren Mischungen mit freien Fettsäuren und/oder Mono- und/oder Diglyceriden eingesetzt werden.

Weiterhin kann die Mischung verschiedener natürlicher Fette, Öle und deren Mischungen mit freien Fettsäuren, Mono- und/oder Diglyceriden auch vor der Alkoxylierung erfolgen.

Beispielhaft werden für die Alkoxylierung die folgenden einsetzbaren Epoxide genannt: Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, 2-Methyl-2-butenoxid, 3,3-Dimethyl-1-butenoxid, C₆-C₂₄-Epoxide, Styroloxid, 1,2-Epoxibutadien, 1,2-Epoxyhexan, sowie Glycidester und -ether. Verwendet man mehr als ein Epoxid, so können diese entweder nacheinander oder gleichzeitig mit den Fettstoffen umgesetzt werden.

Der Anteil der kationenaktiven stickstoffhaltigen Wäscheweichspülerwirkstoffe und deren Mischungen untereinander als Wäscheweichspülerwirkstoffkomponente beträgt 0 bis 99 %, bevorzugt 20 bis 80 %, bezogen auf die gesamte Wäscheweichspülerwirkstoffmenge.

Beispielhaft werden als kationenaktive stickstoffhaltige Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten genannt: N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumsalze, Imidazolin-Derivate (quaterniert oder protoniert), quaternierte Fettsäureester des Triethanolamins und 2,3-Dihydroxypropyl-1-trimethylammonium-salz-Derivate. Sowohl die alkoxylierten natürlichen Öle und Fette allein als auch ihre Mischungen mit den kationenaktiven

stickstoffhaltigen Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten können zur weiteren Wirkungssteigerung gegebenenfalls mit Dispergatoren, Emulgatoren und/oder Lösevermittlern eingesetzt werden.

Das Verhältnis von Dispergatoren, Emulgatoren und/oder Lösevermittlern bzw. Mischungen derselben zu den genannten Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten beträgt 0 bis 10 : 1.

5 Außer den Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten und gegebenenfalls Dispergatoren, Emulgatoren und/oder Lösevermittlern bzw. Mischungen derselben können weitere Additive wie z.B. Duftstoffe, Farbstoffe, Viskositätsregler und Wasser zugesetzt werden.

10 Wie gefunden wurde, bewirken schon 0,3 bis 0,4 g der alkoxylierten Öle und Fette pro Liter eingesetzter Spülflotte eine signifikante Weichmachung im Vergleich zu nicht weichspülbehandelten Frotteehandtüchern. Werden die empfohlenen Zugabemengen für Weichspüler eingehalten und auf die bei einem Waschmaschinenspülgang benötigte Menge Wasser umgerechnet, so ergibt sich bei Kenntnis des Aktivgehaltes des Weichspülers eben eine Menge von ca. 0,3 g Aktivsubstanz pro Liter Spülflotte.

15 Werden marktgängige stickstoffhaltige Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten bzw. Weichspülerformulierungen mit den alkoxylierten Ölen und Fetten gemischt, so zeigt sich, daß zum Teil bis zu einem Mischverhältnis von 4 : 1 bei einer gleichbleibenden Gesamtkonzentration von 0,35 g/l die weichmachende Wirkung im Vergleich zu den reinen stickstoffhaltigen Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten bzw. Weichspülerformulierungen gleichbleibt oder sich sogar verbessert. Diese Mischungen haben den Vorteil, bei gleichem Leistungsprofil einen wesentlich geringeren Stickstoffgehalt zu besitzen. Noch geringere Anteile von den marktgängigen Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten bzw. Weichspülerformulierungen 20 können eingesetzt werden, wenn übliche Emulgatoren, Dispergatoren und/oder Lösevermittler zugesetzt werden. Der zur Erhaltung des Weichmachungseffektes nötige Anteil an den marktgängigen stickstoffhaltigen Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten bzw. Wäscheweichspülerformulierungen kann so bis auf 0 % gesenkt werden.

Übliche Emulgatoren, Dispergatoren und Lösevermittler wie sie erfindungsgemäß eingesetzt werden 25 können, sind z. B. solche, die in "Encyclopedia of Emulsion Technology" Vol. 1 - 3, 1983, New York erwähnt sind sowie all deren Mischungen. Beispielhaft seien genannt:

- (1) aus der Gruppe der anionischen Tenside:
Sulfate, Sulfonate, alkoxylierte Sulfate, alkoxylierte Sulfonate, Carboxylate, alkoxylierte Carboxylate, Phosphate und alkoxylierte Phosphate.
 - 30 (2) aus der Gruppe der nichtionischen Tenside:
Fettalkoholalkoxylate, Arylalkoxylate, alkoxylierte Öle und Fette, Amine, Amide, alkoxylierte Amine, alkoxylierte Amide und Aminoxide.
 - (3) aus der Gruppe der kationischen Tenside:
Cetylpyridiniumchlorid und -bromid und die bereits genannten stickstoffhaltigen Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten.
 - 35 (4) aus der Gruppe der Lösevermittler:
Isopropanol, Ethanol, Ethylenglykole, Propylenglykole, Butylglykole.
 - (5) Ampholyte und Betaine
 - (6) Metallseifen
- 40 sowie zusätzlich Alkylpolyglycoside und die alkoxylierten Öle und Fette selbst.

Beschreibung der Testmethode der weichmachenden Wirkung (Dreiecksprüfung)

Die weichmachende Wirkung der alkoxylierten Fette, Öle oder deren Gemische mit freien Fettsäuren und/oder Mono- und/oder Diglyceriden bzw. deren Abmischungen mit marktgängigen Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten wurde wie folgt bestimmt: Eine Charge von 72 Stück Frotteehandtüchern (44 cm • 30 cm, ca. 60 g, von der WFK-Testgewebe GmbH) wurden, auch wenn nicht alle 72 Tücher gebraucht wurden (aus Gründen gleichmäßiger Nutzung), einmal mit 100 g eines handelsüblichen Vollwaschmittels (PERSIL, Henkel) maschinell bei 95 °C gewaschen, gespült und geschieudert. Anschließend folgte ein 50 Waschgang bei 95 °C ohne Waschmittel einschließlich Spülgang und kurzes Anschieudern, so daß saubere, feuchte, etwa das 2.5fache ihres Trockengewichtes an Wasser enthaltene Tücher für manuelles Weichspülen entnommen werden konnten.

Für einen Versuchsplan analog Tabelle A wurden jeweils 9 Tücher in 9 Spülflotten mit dem Standard (= S) und 9 Tücher in 9 Spülflotten mit der Testsubstanz (= T) weichgespült. Dazu wurden in Plastikschüsseln jeweils 2 Liter Leitungswasser und 0.00 bzw. 0.35 g/l Standard (Aktivsubstanz gerechnet) bzw. eine frei zu wählende Menge der Testsubstanz vordispersiert und die feuchten Tücher 10 min. darin belassen. Nach 5 min. wurden die Tücher einmal gewendet. Die weichgespülten Tücher wurden einzeln jeweils 30 sek. geschieudert und auf dem Wäscheständer in ruhender Luft getrocknet.

Tabelle A

Versuchsplan für die sensorische Weichgriffprüfung mit 6 Prüfern.	
Prüfer	Tücherkombination mit verschlüsselter Kennzeichnung
1	SST
2	SST
3	SST
4	STT
5	STT
6	STT

S = Vergleichssubstanz (Standard); T = Erfindung (Testsubstanz)

- 15 Den Prüfpersonen wurden jeweils 3 Tücher in verschlüsselter Form nach dem Versuchsplan gemäß Tabelle A (sog. Dreieckstest) vorgelegt. Die Aufgabe für den Prüfer bestand darin, das abweichend behandelte Tuch nach sensorischer Begutachtung herauszufinden.
 War dies möglich, vermerkte der Prüfer, ob sich das abweichende Tuch weicher oder härter anfühlte.
 Fanden mindestens 5 der 6 Prüfer das abweichend behandelte Tuch (T bei den Prüfern 1 bis 3, S bei den Prüfern 4 bis 6) heraus, besteht nach DIN 10 951 mit einer Wahrscheinlichkeit von größer 95 % zwischen der Testsubstanz und dem Standard ein signifikanter Unterschied. Das Ergebnis wird mit Hilfe von 3 Zahlen ausgedrückt: Die 1. Zahl gibt die Anzahl der Prüfer an, die die mit dem Standard behandelten Tücher als weicher empfanden bzw. die mit der Testsubstanz als härter. Die 2. Zahl gibt die Anzahl der Prüfer an, die die mit dem Standard behandelten Tücher als härter empfanden bzw. die mit der Testsubstanz als weicher.
 25 Die 3. Zahl gibt schließlich die Anzahl der Prüfer an, die aufgrund der geringen sensorischen Unterschiede der mit der Testsubstanz bzw. dem Standard behandelten Tücher das abweichend behandelte Tuch nicht bestimmten konnte bzw. nicht die richtige Antwort gab.

30 Beispiel 1:

Mit 0,2 - 0,5 g des Produktes aus der Umsetzung von Hautfett mit 10 Gew.-% Ethylenoxid und 10 Gew.-% Propylenoxid pro Liter Spülflotte behandelte Tücher wurden im Vergleich mit Tüchern geprüft, die nicht mit einem Weichspüler behandelt waren. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 zusammengefaßt.

35 Tabelle 1

Konzentration [g/l]	Dreiecksprüfung	Proben-Nr.
0,2	1 : 0 : 5	1
0,3	0 : 4 : 2	2
0,4	0 : 5 : 1	3
0,5	0 : 5 : 1	4

- 45 Ab einer Konzentration von 0,4 g der Testsubstanz pro Liter Spülflotte ist somit ein signifikanter Unterschied in der Weichheit zugunsten der mit der Testsubstanz behandelten Tücher im Vergleich zu unbehandelten Tüchern festzustellen.

50 Beispiel 2:

Mit 0,2 - 0,5 g des Produktes aus der Umsetzung von Hautfett mit 15 Gew.-% Propylenoxid pro Liter Spülflotte behandelte Tücher wurden im Vergleich mit Tüchern geprüft, die nicht mit einem Weichspüler behandelt waren. Das Ergebnis ist in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Konzentration [g/l]	Dreiecksprüfung	Proben-Nr.
0,2	1 : 3 : 2	5
0,3	0 : 3 : 3	6
0,4	0 : 5 : 1	7
0,5	0 : 6 : 0	8

- 10 Ab einer Konzentration von 0,4 g der Testsubstanz pro Liter Spülflotte ist somit ein signifikanter Unterschied in der Weichheit zugunsten der mit der Testsubstanz behandelten Tücher im Vergleich zu unbehandelten Tüchern festzustellen.

15 Beispiel 3:

Mit 0,2 - 0,5 g des Produktes aus der Umsetzung von Palmöl mit 15 Gew.-% Propylenoxid pro Liter Spülflotte behandelte Tücher wurden im Vergleich mit Tüchern geprüft, die nicht mit einem Weichspüler behandelt waren. Das Ergebnis ist in Tabelle 3 zusammengefaßt.

20 Tabelle 3

Konzentration [g/l]	Dreiecksprüfung	Proben-Nr.
0,2	1 : 0 : 5	9
0,3	0 : 5 : 1	10
0,4	0 : 6 : 0	11
0,5	0 : 6 : 0	12

- 30 Ab einer Konzentration von 0,3 g/l der Testsubstanz ist somit ein signifikanter Unterschied in der Weichheit zugunsten der mit der Testsubstanz behandelten Tücher im Vergleich zu unbehandelten Tüchern festzustellen.

35 Beispiel 4:

Mit Abmischungen des Produktes aus der Umsetzung von Lardöl mit 15 Gew.-% Propylenoxid mit einem marktgängigen quaternierten Fettsäureester des Triethanolamins (Esterquat, STEPANTEX VR 85, Stepan) unterschiedlicher Zusammensetzung (konstante Gesamtkonzentration: 0,35 g pro Liter Spülflotte) behandelte Tücher wurden im Vergleich mit Tüchern geprüft, die nur mit dem marktgängigen Esterquat behandelt wurden (konstante Konzentration: ebenfalls 0,35 g pro Liter Spülflotte). Das Ergebnis ist in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

45	Mischungsverhältnis (Gew.-%)		Dreiecksprüfung	Proben-Nr.
	Testsubstanz	Esterquat		
50	0	100	0 : 0 : 6	13
	20	80	0 : 0 : 6	14
	40	60	0 : 0 : 6	15
	60	40	0 : 1 : 5	16
	70	30	0 : 1 : 5	17

- 55 Es ist also möglich, ohne Einbuße des Weichgriffs die Menge des Esterquats auf 30 Gew.-% einzuschränken und die fehlende Menge mit der Testsubstanz zu ergänzen (s. Proben-Nr. 17).

Beispiel 5:

- Abmischungen des Produktes aus der Umsetzung von Hautfett mit 15 Gew.% Propylenoxid mit eins marktgängigen Esterquat unterschiedlicher Zusammensetzung (konstante Gesamtkonzentration: 5 0,35 g pro Liter Spülflotte) behandelte Tücher wurden im Vergleich mit Tüchern geprüft, die nur mit dem marktgängigen Esterquat behandelt wurden (konstante Konzentration: ebenfalls 0,35 g pro Liter Spülflotte). Das Ergebnis ist in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5

10

15

20

Testsubstanz	Mischungsverhältnis (Gew.-%)	Dreiecksprüfung	Proben-Nr.
	Esterquat		
0	100	0 : 0 : 6	18
20	80	0 : 2 : 4	19
40	60	0 : 1 : 5	20
60	40	1 : 0 : 5	21
80	20	2 : 0 : 4	22

Das Ergebnis ist ähnlich dem aus Beispiel 4 (s. Proben-Nr. 21).

Beispiel 6:

- 25 Abmischungen des Produktes aus der Umsetzung von Hautfett mit 15 Gew.% Propylenoxid mit einem den Ditalgfettsäureester des 2,3-Dihydroxypropyl-1-trimethylammoniumchlorid enthaltenden marktgängigen Welchspüler 1 (ROBIJN Weichspüler, Unilever) unterschiedlicher Zusammensetzung (konstante Gesamtkonzentration: 0,35 g pro Liter Spülflotte) behandelte Tücher wurden im Vergleich mit 30 Tüchern geprüft, die nur mit 1 behandelt waren (konstante Konzentration: ebenfalls 0,35 g pro Liter Spülflotte). Das Ergebnis ist in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6

35

40

Testsubstanz	Mischungsverhältnis (Gew.-%)	Dreiecksprüfung	Proben-Nr.
	1		
0	100	0 : 0 : 6	23
20	80	1 : 0 : 5	24
40	60	0 : 5 : 1	25
60	40	0 : 5 : 1	26
80	20	0 : 0 : 6	27

- Mit Hilfe der Testsubstanz ist es sogar möglich, die weichmachenden Eigenschaften signifikant zu verbessern, wenn 1 40 bis 60 Gew.-% der Testsubstanz zugegeben werden (s. Proben-Nr. 25 und 26). Wird eine Testsubstanz/1 - (4 : 1) Mischung eingesetzt, so sind die weichmachenden Eigenschaften gleich denen des reinen 1 (s. Proben-Nr. 27).

50

- Abmischungen des Produktes aus der Umsetzung von Palmöl mit 15 Gew.-% Propylenoxid mit einem den Ditalgfettsäureester des 2,3-Dihydroxypropyl-1-triethylammoniumchlorid enthaltenden marktgängigen Welchspüler 1 unterschiedlicher Zusammensetzung (konstante Gesamtkonzentration: 0,35 g pro Liter Spülflotte) behandelte Tücher wurden im Vergleich mit Tüchern geprüft, die nur mit 1 behandelt 55 waren (konstante Konzentration: ebenfalls 0,35 g pro Liter Spülflotte). Das Ergebnis ist in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7

5	Mischungsverhältnis (Gew.-%)		Dreiecksprüfung	Proben-Nr.
	Testsubstanz	1		
10	0	100	0 : 0 : 6	28
	20	80	2 : 1 : 3	29
	40	60	1 : 0 : 5	30
	60	40	1 : 1 : 4	31
	70	30	1 : 1 : 4	32

Das Ergebnis ist ähnlich dem aus Beispiel 4 (s. Proben-Nr. 32)

15 Beispiel 8:

Abmischungen des Produktes aus der Umsetzung von Hautfett mit 15 Gew.-% Propylenoxid mit 1-Methyl-2-alkyl-3-alkylamido-ethylimidazolinium-metho-sulfat 2 (MARLOSOFT IQ 90, Hüls) unterschiedlicher Zusammensetzung (konstante Gesamtkonzentration: 0,35 g pro Liter Spülflotte) behandelte Tücher wurden im Vergleich mit Tüchern geprüft, die nur mit 2 behandelt waren (konstante Konzentration: 0,35 g pro Liter Spülflotte). Das Ergebnis ist in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Tabelle 8

25	Mischungsverhältnis (Gew.-%)		Dreiecksprüfung	Proben-Nr.
	Testsubstanz	2		
30	0	100	0 : 0 : 6	33
	20	80	0 : 1 : 5	34
	40	60	0 : 4 : 2	35
	60	40	0 : 2 : 4	36
	80	20	1 : 1 : 4	37

35 Die Testsubstanz läßt sich in allen untersuchten Mischungen mit 2 abmischen, wobei der Weichgriff der behandelten Tücher nicht verschlechtert, zum Teil sogar verbessert wird (s. Proben-Nr. 34 - 36).

Beispiel 9:

40 Abmischungen des Produktes aus der Umsetzung von Hautfett mit 15 Gew.-% Propylenoxid mit einem protonierten 2-Alkyl-3-oxoacylalkyl-ethylimidazolin-Salz der Essig- bzw. Milchsäure enthaltenden marktgängigen Welchspüler 3 (LENOR, Procter & Gamble) unterschiedlicher Zusammensetzung (konstante Gesamtkonzentration: 0,35 g pro Liter Spülflotte) behandelte Tücher wurden im Vergleich mit Tüchern geprüft, die nur mit 3 behandelt waren (konstante Konzentration: ebenfalls 0,35 g pro Liter Spülflotte). Das Ergebnis ist in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tabelle 9

50	Mischungsverhältnis (Gew.-%)		Dreiecksprüfung	Proben-Nr.
	Testsubstanz	3		
55	0	100	0 : 0 : 6	38
	20	80	0 : 1 : 5	39
	40	60	0 : 1 : 5	40
	60	40	1 : 0 : 5	41
	80	20	1 : 0 : 5	42

Die Testsubstanz lässt sich in allen untersuchten Verhältnissen mit 3 mischen, wobei der Weichgriff der behandelten Tücher gleich bleibt.

Beispiel 10:

- 5 Abmischungen des Produktes aus der Umsetzung von Palmöl mit 15 Gew.-% Propylenoxid mit dem gleichen Weichspüler 3 wie in Beispiel 9 unterschiedlicher Zusammensetzung (konstante Gesamtkonzentration: 0,35 g pro Liter Spülflotte) behandelte Tücher wurden im Vergleich mit Tüchern geprüft, die nur mit 3 behandelt waren (konstante Konzentration: ebenfalls 0,35 g pro Liter Spülflotte). Das Ergebnis ist
10 in Tabelle 10 zusammengefaßt:

Tabelle 10

15	Mischungsverhältnis (Gew.-%)		Dreiecksprüfung	Proben-Nr.
	Testsubstanz	<u>3</u>		
20	0	100	0 : 0 : 6	43
	20	80	1 : 1 : 4	44
	40	60	1 : 1 : 4	45
	60	40	1 : 1 : 4	46
	70	30	0 : 1 : 5	47

Es ist also möglich, ohne Einbuße des Weichgriffs die Menge von 3 auf 30 Gew.-% einzuschränken
25 und die fehlende Menge mit der Testsubstanz zu ergänzen (s. Proben-Nr. 47).

Untersuchung der wiederbenetzenden Eigenschaft

In Anlehnung an DIN 53 924 (Steighöhenverfahren) wurden in vereinfachter Form Wiederbenetzungsversuche an Frotteegewebe durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden Frotteehandtücher nach dem in Kap. "Beschreibung der Testmethode der weichmachenden Wirkung" beschriebenen Verfahren mit den zu testenden Substanzen behandelt. Nach dem Trocknen wurden Streifen (in Querrichtung) von 30 cm Länge und 8 cm Breite geschnitten und senkrecht in ein mit 500 ml VE-Wasser gefülltes Becherglas eingehängt. Die Eintauchtiefe des Gewebes betrug 1 cm.

35 Zur besseren Kenntlichmachung der Steighöhe wurde dem Wasser 0,5 g K₂CrO₄ zugesetzt. Die Eintauchzeit betrug jeweils 5 min. Danach wurde das Wasser entfernt und die erreichte Steighöhe gemessen. Die ohne weitere Wasserzufuhr nachgezogene Steighöhe wurde nach 65 min gemessen.

In Tabelle 11 sind die ermittelten Steighöhen des mit den Proben 1 - 47 aus den Beispielen 1 - 10 behandelten Frotteegeweben aufgeführt. Es handelt sich dabei um Mittelwerte aus Doppelbestimmungen.

40

45

50

55

Tabelle 11: Gefundene Steighöhen des mit den Proben 1 - 47 aus den Beispielen 1 - 10 behandelten Frotteegeweben.

	Beispiel-Nr.	Proben-Nr.	Steighöhe [cm]	
			nach 5 min.	nach 65 min
10	1	0-Probe	10,2	18,5
15	1	1	10,4	18,9
20	1	2	10,0	18,5
25	1	3	9,5	17,2
30	1	4	9,5	17,8
35	2	5	10,4	19,5
40	2	6	8,8	16,5
45	2	7	9,5	16,3
50	2	8	10,5	17,8
55	3	9	10,3	18,4
	3	10	8,9	17,0

	Beispiel-Nr.	Proben-Nr.	Steighöhe [cm]	
			nach 5 min.	nach 65 min.
5	3	11	9,0	15,9
	3	12	8,9	15,1
10	4	13 *	6,9	12,2
	4	14	6,2	11,1
15	4	15	6,4	12,1
	4	16	6,8	12,2
20	4	17	8,0	14,0
	5	18 *	6,9	12,2
25	5	19	5,7	10,5
	5	20	6,4	11,3
30	5	21	6,6	12,3
	5	22	7,5	14,0
35	6	23 *	4,8	8,6
	6	24	6,3	11,3
40	6	25	5,3	10,3
	6	26	5,5	10,7
45	6	27	7,0	12,2
	7	28 *	4,8	8,6
50	7	29	5,0	9,5
	7	30	5,1	9,1
55	7	31	4,2	10,5
	7	32	5,5	11,9

* Vergleichsbeispiel

	Beispiel-Nr.	Proben-Nr.	Steighöhe [cm]	
			nach 5 min.	nach 65 min.
5	8	33 *	6,0	10,0
10	8	34	6,0	11,1
15	8	35	7,1	13,3
20	8	36	7,4	13,5
25	8	37	8,7	15,5
30	9	38 *	3,9	5,3
35	9	39	4,2	5,5
40	9	40	4,8	8,0
45	9	41	6,3	11,5
50	9	42	6,8	11,9
55	10	43 *	3,9	5,3
60	10	44	4,7	6,8
65	10	45	4,3	6,4
70	10	46	4,9	9,3
75	10	47	5,2	8,8

40 * Vergleichsbeispiel

Erläuterung der Steighöhenergebnisse:

45 Um die Versuchsergebnisse besser einordnen zu können, sollen zuerst die gefundenen Steighöhen der O-Probe (Frotteegewebe, nur mit dem handelsüblichen Vollwaschmittel (PERSIL, Henkel) behandelt nach 5 min.: 10,2 cm, nach 65 min.: 18,5 cm) mit denen der Proben-Nr. 13 bzw. 18 (mit reinem Esterquat behandelt, nach 5 min: 6,9 cm, nach 65 min.: 12,2 cm), 23 bzw. 28 (mit reinem 1 behandelt, nach 5 min.: 4,8 cm, nach 65 min. 8,6 cm), 33 (mit reinem 2 behandelt, nach 5 min.: 6,0 cm, nach 65 min.: 10,0 cm) sowie 38 bzw. 43 (mit reinem 3 behandelt, nach 5 min.: 3,9 cm, nach 65 min.: 5,3 cm) verglichen werden. Es ist eindeutig zu erkennen, daß alle untersuchten kationenaktiven stickstoffhaltigen Wäscheweichspülerwirkstoffkomponenten bzw. deren Fertigformulierungen signifikant niedrigere Steighöhen im Vergleich zur O-Probe bewirken, was einem stark herabgesetzten Wiederbenetzungsvermögen gleichkommt. Die alkoxylierten natürlichen Fette, Öle und deren Gemische mit freien Fettsäuren, Mono- und/oder Diglyceriden tun dies bei ähnlicher Anwendungskonzentration von 0,3 bzw. 0,4 g pro Liter Spülflotte nur in einem sehr geringen Maße oder sogar überhaupt nicht, wie beispielhaft die Proben-Nr. 2, 3, 6, 7, 10 und 11 zeigen. Mit alkoxylierten natürlichen Fetten, Ölen und deren Gemische mit freien

Fettsäuren, Mono- und/oder Diglyceriden behandeltes Frotteegewebe zeigt somit ein hervorragendes Wiederbenetzungsvermögen. Herden die alkoxylierten natürlichen Fette, Öle und deren Gemische mit freien Fettsäuren, Mono- und/oder Diglyceriden in Abmischung mit o. g. kationenaktiven stickstoffhaltigen Wäscheleichspülerwirkstoffkomponenten bzw. deren Fertigformulierungen eingesetzt, so zeigt sich bei Berücksichtigung der Steighöhen nach 5 und 65 min. folgendes: Keine der in den Beispielen 1 - 10 empfohlenen Abmischungen bewirkt im Vergleich zu den entsprechenden kationenaktiven Substanzen eine Verringerung der Steighöhen. Oft sogar tritt eine wesentliche Vergrößerung auf.

Patentansprüche

- 10 1. Stickstofffreie Wirkstoffkomponente für Wäscheleichspülerformulierungen bestehend aus alkoxylierten natürlichen Fetten, Ölen und deren Mischungen mit freien Fettsäuren, Motto- und/oder Diglyceriden.
- 15 2. Stickstofffreie Wirkstoffkomponente nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß für die Alkoxylierung der natürlichen Fette, Öle und deren Mischungen mit freien Fettsäuren, Motto- und/oder Diglyceriden ein oder mehrere Alkoxylierungsmittel eingesetzt werden und deren Zusatz gleichzeitig oder nacheinander erfolgt.
- 20 3. Stickstofffreie Wirkstoffkomponente nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß Mischungen verschiedener alkoxylierter natürlicher Fette, Öle und deren Mischungen mit freien Fettsäuren, Motto- und/oder Diglyceriden eingesetzt werden.
- 25 4. Stickstofffreie Wirkstoffkomponente nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Mischung verschiedener natürlicher Fette, Öle und deren Mischungen mit freien Fettsäuren, Motto- und/oder Diglyceriden vor der Alkoxylierung erfolgt.
- 30 5. Verwendung von alkoxylierten natürlichen Fetten, Ölen und deren Mischungen mit freien Fettsäuren, Mono- und/oder Diglyceriden nach Anspruch 1 allein als stickstofffreie Wäscheleichspülerwirkstoffkomponente oder in Abmischungen mit stickstoffhaltigen kationenaktiven Wäscheleichspülerwirkstoffkomponenten und gegebenenfalls Dispergatoren, Emulgatoren und/oder Lösevermittlern.
- 35 6. Verwendung nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Anteil an alkoxylierten natürlichen Fetten, Ölen und deren Mischungen mit freien Fettsäuren, Motto- und/oder Diglyceriden 1 bis 100 %, bevorzugt 20 bis 80 %, an der gesamten Wäscheleichspülerwirkstoffmenge beträgt.
- 40 7. Verwendung nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß als kationenaktive stickstoffhaltige Wäscheleichspülerwirkstoffkomponente N,N-Distearyl-N,N-dimethyl-ammoniumsalze, quaternierte bzw. protonierte Imidazoline, quaternierte Fettsäureester des Triethanolamins sowie 2,3-Dihydroxypropyl-1-trimethylammoniumsalz-Deri-vate bzw. deren Mischungen eingesetzt werden.
- 45 8. Verwendung nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Anteil an kationenaktiven stickstoffhaltigen Wäscheleichspülerwirkstoffen und deren Mischungen untereinander 0 bis 99 %, bevorzugt 20 bis 80 %, an der gesamten Wäscheleichspülerwirkstoffmenge beträgt.
- 50 9. Verwendung nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Dispergatoren, Emulgatoren und/oder Lösevermittler anionische Tenside, nichtionische Tenside, kationische Tenside, Lösungsmittel, Ampholyte, Betaine, Metallseifen oder deren Mischungen eingesetzt werden.

10. Verwendung nach den Ansprüchen 5 und 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Dispergatoren, Emulgatoren und/oder Lösevermittler Alkylpolyglykoside, alkoxylierte natürliche
Fette, Öle und deren Mischungen mit freien Fettsäuren, Mono- und/oder Diglyceriden eingesetzt
5 werden.
11. Verwendung nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Verhältnis von Dispergatoren, Emulgatoren und/oder Lösevermittlern zu der gesamten Wä-
10 schweichspülerwirkstoffmenge 0 bis 10 : 1 beträgt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 7323

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
Kategorie	Kenntzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
X	EP-A-0 094 655 (HOECHST AG.) * Seite 3, Zeile 17 - Zeile 28; Ansprüche; Beispiele 1,2,5 * ---	1-11	C11D3/00 C11D1/74 C11D1/835 C11D10/04
X	EP-A-0 031 310 (BEROL KEMI AB) * Seite 3, Zeile 28 - Zeile 29; Ansprüche * ---	1-4	
X	FR-A-912 981 (CIBA) * Seite 1, linke Spalte, Zeile 11 - Zeile 20 * * Seite 1, rechte Spalte, Zeile 57 - Seite 2, linke Spalte, Zeile 13; Ansprüche * ---	1-4	
X	EP-A-0 112 719 (UNILEVER) * Seite 3, Zeile 4 - Zeile 18 * * Seite 7, Zeile 6 - Zeile 14; Ansprüche; Beispiele 8,9,14,15 * ---	1-11	
A	US-A-2 695 909 (ALVIN HOWARD SMITH) * Ansprüche *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.5)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechercheort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 27 AUGUST 1993	Prüfer BLAS V.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderem Grunde angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet			
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie			
A : technologischer Hintergrund			
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			